

DERWENT-ACC-NO: 2002-693911

DERWENT-WEEK: 200401

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-electrolytic nickel plating liquid for printed circuit board, contains two or more metals and has specified pH value

PATENT-ASSIGNEE: NIKKO METAL PLATING KK[NIKKN]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0374640 (December 8, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3479639 B2	December 15, 2003	N/A	005	C23C 018/36
JP 2002180261 A	June 26, 2002	N/A	005	C23C 018/36

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 3479639B2	N/A	2000JP-0374640	December 8, 2000
JP 3479639B2	Previous Publ.	JP2002180261	N/A
JP2002180261A	N/A	2000JP-0374640	December 8, 2000

INT-CL (IPC): C23C018/36

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002180261A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Non-electrolytic nickel plating liquid consists of two or more metals from among manganese, tin, iron, chromium, cobalt with pH between 3-8.

USE - For plating printed circuit board, ITO substrate, IC card, etc.

ADVANTAGE - Excels in liquid stability for a long time. Provides excellent corrosion resistance and solder wettability. Prevents abnormality generation during plating.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NON ELECTROLYTIC NICKEL PLATE LIQUID PRINT CIRCUIT BOARD CONTAIN TWO MORE METAL SPECIFIED PH VALUE

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-196504

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-180261

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

C23C 18/36

(21)Application number : 2000-374640 (71)Applicant : NIKKO METAL PLATING KK

(22)Date of filing : 08.12.2000 (72)Inventor : SHIBUYA HIROAKI
TSUCHITANI YOSHIAKI

(54) ELECTROLESS NICKEL PLATING LIQUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroless nickel plating liquid which suppresses the production of deposits to be a cause for changing the properties of the plating liquid after being prepared, during storage or during plating operation, maintains excellent liquid stability for a long time and has excellent corrosion resistance and wettability of solder of nickel plating films.

SOLUTION: This electroless nickel plating liquid contains metal elements having ≥ 2 kinds of valence at a pH 3 to 8.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3479639

[Date of registration] 03.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Non-electrolyzed nickel-plating liquid characterized by containing the metallic element which takes two or more kinds of valences in pH 3-8.

[Claim 2] Non-electrolyzed nickel-plating liquid characterized by the metallic element which takes two or more kinds of valences in pH 3-8 carrying out 1-1000 mg/L content.

[Claim 3] Non-electrolyzed nickel-plating liquid characterized by the metallic element which takes two or more kinds of valences in pH 3-8 carrying out 1-100 mg/L content.

[Claim 4] Non-electrolyzed nickel-plating liquid characterized by the metallic element which takes two or more kinds of valences in pH 3-8 carrying out 4-50 mg/L content.

[Claim 5] Non-electrolyzed nickel-plating liquid given in each of claims 1-4 to which the metallic element which takes two or more kinds of valences in pH 3-8 is characterized by being one or more sorts chosen from manganese, tin, iron, chromium, and cobalt.

[Claim 6] Non-electrolyzed nickel-plating liquid given in each of claims 1-5 characterized by containing water-soluble nickel salt 0.01 - 1 mol/L, a reducing agent 0.01 - 1 mol/L, and a complexing agent 0.01 - 2 mol/L.

[Claim 7] Non-electrolyzed nickel-plating liquid given in each of claims 1-6 characterized by containing 0.1 - 10 mg/L by using water-soluble bismuth salt, such as water-soluble lead salt, such as a lead nitrate and lead acetate, or a bismuth nitrate, as lead or a bismuth.

[Claim 8] Non-electrolyzed nickel-plating liquid given in each of claims 1-7 characterized by containing the sulfur compounds 0.01, such as a thiosulfate, a thionic acid salt, a polythionic-acid salt, thiourea, a thiocyanate, these derivatives, a thiosulfonic acid salt, thiocarbonate and thio carbamate, thiosemicarbazides and these derivatives, a sulfide and disulfide, a thiol and a sulfhydryl group, and an inorganic sulfur compound, - 100 mg/L.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Since plating liquid does not deteriorate [long duration] but this invention is excellent in bath stability, it relates to the non-electrolyzed nickel-plating liquid in which the abnormalities in plating to a thin line pattern do not occur, and the solder wettability and corrosion resistance of a nickel (nickel alloy is included) plating coat are excellent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although non-electrolyzed nickel-plating liquid has been used as rust proofing and an object for an ornament, it is used for the substrate plating at the time of plating electronic industry components, such as a printed circuit board, an ITO substrate, and an IC card, with gold in recent years etc., and affects the quality and productivity of a coat with gilding liquid etc. greatly. Although the metal which has a catalysis in a reduction deposit of non-electrolyzed nickel-plating coats, such as iron, cobalt, nickel, and palladium, is used as a plating material which performs non-electrolyzed nickel plating, after forming the coat of a metal with catalytic activity in the case of an ingredient without such a catalysis, means, such as performing plating etc., are taken. For example, to glass, the ceramics, plastics, etc., after making metal catalysts, such as palladium, adhere, means; such as performing nonelectrolytic plating, are adopted.

[0003] Thus, although non-electrolyzed nickel-plating liquid has much need, there is a big problem in plating liquid. It is that plating liquid deteriorates during plating or storage of plating liquid, a nickel deposit rate falls greatly or a sludge arises in liquid, after carrying out the initial make-up of electrolytic bath of the plating liquid. The sludge which appears in plating liquid serves as contamination of a non-electrolyzed nickel-plating coat, and has a possibility of having a bad influence on for example, subsequent gilding actuation and its subsequent coat. Moreover, the sharp fall of a nickel deposit rate lowers productive efficiency, and the problem of becoming a cost rise generates it. In order to prevent this, adding [many] a lot of sulfur compounds are used for plating liquid, but since there are many amounts of a sulfur compound, an eutectoid is carried out into a plating coat and there is a problem to which the corrosion resistance and solder wettability of a coat fall.

[0004]

[The technical problem which invention makes solution *****] The place which this invention is made in view of the above troubles, and is made into the purpose Deterioration of the plating liquid after the initial make-up of electrolytic bath of non-electrolyzed nickel-plating liquid and under storage or plating actuation, It is what is going to offer the non-electrolyzed nickel-plating liquid which controlled generating of the sludge used as the fall of a deposit rate or contamination of liquid, and was [/ long duration] excellent in liquid ammonia quality. Furthermore, it is going to offer non-electrolyzed nickel-plating liquid excellent in the corrosion resistance and solder wettability of a nickel coat.

[0005]

[Means for Solving the Problem] From the above In non-electrolyzed nickel-plating liquid 2.pH 3-8 characterized by this invention containing the metallic element which takes two or more kinds of

valences in 1.pH 3-8 In non-electrolyzed nickel-plating liquid 3.pH 3-8 characterized by the metallic element which takes two or more kinds of valences carrying out 1-1000 mg/L content In non-electrolyzed nickel-plating liquid 4.pH 3-8 characterized by the metallic element which takes two or more kinds of valences carrying out 1-100 mg/L content The metallic element which takes two or more kinds of valences in non-electrolyzed nickel-plating liquid 5.pH 3-8 characterized by the metallic element which takes two or more kinds of valences carrying out 4-50 mg/L content Manganese, Non-electrolyzed nickel-plating liquid 6. water solubility nickel salt 0.01 given in said each of 1-4 which is characterized by being one or more sorts chosen from tin, iron, chromium, and cobalt - 1 mol/L, A non-electrolyzed nickel-plating liquid 7. lead nitrate given in said each of 1-5 which is characterized by containing a reducing agent 0.01 - 1 mol/L, and a complexing agent 0.01 - 2 mol/L, A non-electrolyzed nickel-plating liquid 8. thiosulfate given in said each of 1-6 which is characterized by containing 0.1 - 10 mg/L by using water-soluble bismuth salt, such as water-soluble lead salt, such as lead acetate, or a bismuth nitrate, as lead or a bismuth, A thionic acid salt, a polythionic-acid salt, thiourea, thiocyanates and these derivatives, A thiosulfonic acid salt, thiocarbonate, thio carbamate, thiosemicarbazides and these derivatives, Said each of 1-7 which is characterized by containing the sulfur compounds 0.01, such as a sulfide and disulfide, a thiol and a sulfhydryl group, and an inorganic sulfur compound; - 100 mg/L is provided with the non-electrolyzed nickel-plating liquid of a publication.

[0006]

[Embodiment of the Invention] This invention makes the metallic element which takes two or more kinds of valences in pH 3-8 in non-electrolyzed nickel-plating liquid contain. As for the content of the metallic element which takes two or more kinds of valences in this pH 3-8, it is desirable that it is 1 mg/L - 1000 mg/L, the more desirable range is 1 mg/L - 100 mg/L, and the still more desirable range is 4 mg/L - 50 mg/L. As a metallic element which takes two or more kinds of valences which take two or more kinds of valences in pH 3-8, one or more sorts chosen from manganese, tin, iron, chromium, and cobalt, for example can be mentioned. As matter which constitutes non-electrolyzed nickel-plating liquid, water-soluble nickel salt 0.01, such as a nickel sulfate, a nickel chloride, and hypophosphorous acid nickel, - 1 mol/L can be used. It is 0.05 - 0.2 mol/L preferably. The reducing agents 0.01, such as hypophosphite, such as hypophosphorous acid or specific hypophosphite, dimethylamine borane, trimethylamine borane, and a hydrazine, - 1 mol/L can be similarly used as a plating bath presentation. It is 0.05 - 0.5 mol/L preferably.

[0007] As a plating liquid presentation, the complexing agents 0.01, such as amino acid, such as hydroxycarboxylic acid, such as dicarboxylic acid, such as monocarboxylic acid, such as an acetic acid and formic acid, a malonic acid, an amber acid, and an adipic acid, a lactic acid, a glycolic acid, a gluconic acid, an apple acid, and a citric acid, or these sodium salt and ammonium salt, a glycine, an alanine, beta-alanine, iminodiacetate, and glutamic acid, - 2 mol/L can be used similarly. It is 0.05 - 1 mol/L preferably. The sulfur stabilizers 0.01, such as 0.1 - 10 mg/L, potassium thiosulfate, thiourea, and ammonium thiocyanate, - 100 mg/L can be similarly added as a plating liquid presentation by using water-soluble bismuth salt, such as water-soluble lead, such as a lead nitrate and lead acetate, or a bismuth nitrate, as lead or a bismuth.

[0008] As by making the metallic element which takes two or more kinds of valences in pH 3-8 contain shows to the above non-electrolyzed nickel-plating liquid at the following example, generating of the sludge used as the fall of a deposit rate or contamination of liquid can be controlled, and the non-electrolyzed nickel-plating liquid which covered the long time and was excellent in liquid ammonia quality can be obtained. As a metallic element which takes two or more kinds of valences in pH 3-8, as shown above, 1 mg/L-1000 mg/L content of the water-soluble salts, such as one or more sorts of sulfates chosen from manganese, tin, iron, chromium, and cobalt or a chloride, is carried out by manganese, tin, iron, chromium, and cobalt conversion. Although cobalt and especially iron are effective in the above-mentioned ingredient which carries out addition, since cobalt is a comparatively expensive ingredient especially, little direction of the addition to nickel-plating liquid is desirable. If 1000 or more mg/L of the above-mentioned ingredients is added, it will continue at a long period of time (during January [about]), and effectiveness will continue. However, the effectiveness which controls generating of the

sludge used as the fall of a deposit rate or contamination of liquid can raise effectiveness until it can already raise wonderful effectiveness and reaches saturation mostly in the content of 100 mg/L also by minute amount addition.

[0009] Furthermore, by addition beyond it, although effectiveness increases slightly, it is not accompanied by so big amelioration. Therefore, when adding cobalt etc., in consideration of a price, an addition can be adjusted according to the purpose. As an addition, 1000 or less mg/L is more preferably made into 50 or less mg/L 100 or less mg/L. Moreover, although the addition of the above-mentioned ingredient is effective in making the deposit rate at the time of an initial make-up of electrolytic bath maintain even if it adds ultralow volume, 1 or more mg/L is preferably made into 4 or more mg/L practical. In addition, although the mechanism which generates the remarkable effectiveness by such cobalt addition was not necessarily grasped clearly, it was able to raise the same effectiveness by adding the manganese which is the metallic element which takes two or more kinds of valences in pH 3-8 like the cobalt shown in an example, tin, iron, and chromium.

[0010]

[Working Example(s) and Comparative Example(s)] Next, the example and the example of a comparison of this invention are explained. In addition, the number of examples is one to the last, and they are not restricted to this example. Namely, all of modes other than an example or deformation are included in the range of the technical thought of this invention.

[0011] Nickel-sulfate 0.4 mol/L, hypophosphorous acid 0.25mol/L as a reducing agent, (Examples 1-8) As a complexing agent, mixture 0.23 mol/L of an apple acid, an amber acid, and a lactic acid, In the non-electrolyzed nickel-plating liquid which added lead-nitrate 1 mg/L as a stabilizing agent, and a sulfur stabilizer (0.2 mg/L as an amount of sulfur) Furthermore, the initial make-up of electrolytic bath of 4 mg/L, 8 mg/L, 16 mg/L, and the non-electrolyzed nickel-plating liquid that carries out 1000 mg/L content 200 mg/L 100 mg/L 50 mg/L 33 mg/L was carried out for cobalt sulfate by cobalt conversion. In addition, pH was set to 4.5 and carried out nickel plating using this plating liquid. Nickel-plating conditions were considered as bath load 0.5dm²/L and air stirring, and were galvanized to the griddle which is galvanized material for the temperature C of 90 degrees, and plating time amount 10 minutes. Storage of plating liquid used the polyethylene container in ordinary temperature. Generating of a sludge carried out the temperature up of the plating liquid to 90-degreeC with the beaker, and measured the time amount by which the sludge of nickel is observed by the beaker. These are made into an example 1 - an example 8 at order, respectively.

[0012] (Example 1 of a comparison) It considered as the same non-electrolyzed nickel-plating liquid as the above-mentioned example, and the initial make-up of electrolytic bath of the plating liquid which does not add the source of cobalt was carried out to this plating liquid. The cobalt content was made into 0 mg/L.

[0013] About the above examples 1-8 and example 1 of a comparison, the nickel-plating deposit rate at the time of an initial make-up of electrolytic bath was in the range of 20.2 micrometer/hr - 22.0 micrometer/hr, respectively. And these deposit rates investigated the days which can maintain 20.0 micrometer/hr. The result is shown in Table 1. In the example 1 of a comparison which cobalt does not contain, five days after has maintained deposit rate 20.0 micrometer/hr to the deposit rate cutting 20.0 micrometer/hr at the next day in the example 1 which carries out 4 mg/L content by cobalt conversion so that clearly from Table 1. It was less than deposit rate 20.0 micrometer/hr after this.

[0014] Thus, it is wonderful that deposit rate 20.0 micrometer/hr is maintainable like immediately after an initial make-up of electrolytic bath five days after after an initial make-up of electrolytic bath, in view of the stability of plating liquid. There is a big merit which is stabilized and can operate plating by this. moreover -- an example 2 -- up to the 4th -- an example 3 -- in the example 4, the deposit rate fall depressor effect which does not have the fall of a deposit rate for about one month, and was extremely excellent in the example 8 till the 12th in the example 6 with the example 7 till the 10th has been checked by the example 5 till the 7th till the 5th till the 5th. Moreover, corresponding to the fall of a deposit rate, stability of generating [the sludge from a plating bath] improves by cobalt addition. Although cobalt was added about the above, the same result was obtained also in the manganese which

takes two or more kinds of valences in pH 3-8, tin, iron, and chromium.

[0015]

[Table 1]

コバルト含有量とニッケルめっきの析出速度低下及び析出物形成との関係

	コバルト含有 量 (mg/L)	造浴時の析出 速度 ($\mu\text{g/h}$ r)	20.0 μm /hr以上を 維持する日数	析出物の発生 が観察される 時間又は日数
比較例 1	0	20.2	1日未満	1時間未満
実施例 1	4	20.0	4日	2時間
実施例 2	8	20.2	4日	3時間
実施例 3	16	21.6	5日	1日以上
実施例 4	33	20.2	5日	1日以上
実施例 5	50	22.0	7日	1日以上
実施例 6	100	21.2	10日	1日以上
実施例 7	200	21.0	12日	1日以上
実施例 8	1000	20.2	30日	1日以上

[0016] Nickel-sulfate 0.4 mol/L, hypophosphorous acid 0.25mol/L as a reducing agent, (Examples 9-12) As a complexing agent, mixture 0.23 mol/L of an apple acid, an amber acid, and a lactic acid, The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed nickel-plating liquid which carries out 33 mg/L content of the cobalt sulfate by cobalt conversion further was carried out to the non-electrolyzed nickel-plating liquid which added lead-nitrate 1 mg/L as a stabilizing agent, and a sulfur stabilizer (0.1, 0.3, 0.5, 1.0 mg/L as amount conversion of sulfur). In addition, pH was set to 4.5 and carried out nickel plating using this plating liquid. Moreover, activator (palladium catalyst grant) processing for urging the deposit of non-electrolyzed nickel plating was performed as pretreatment of nickel plating. Nickel-plating conditions were considered as bath load 0.5dm²/L and air stirring, and were galvanized to the evaluation substrate which is galvanized material for the temperature C of 90 degrees, and plating time amount 10 minutes.

[0017] In order to evaluate soldering nature, non-electrolyzed gilding is performed to a nickel-plating Ushiro pan. This gilding performed 0.05-micrometer gilding in KG process (Japan Energy and Japanese Ore Metal Plating make). The stereoscopic microscope performed evaluation of a bridge (existence of an abnormality deposit with a thin line pattern). Soldering nature carried out a reflow of the eutectic solder ball of 0.4mmphi to the gilding section (BGA (ball grid array)) in which 0.4mmphi carried out nickel plating, joined to it, and measured breaking strength by pull trial. Corrosion resistance was immersed in nickel-plating Ushiro in the plated object at the hydrochloric acid (1:1), and measured 30-degreeC and the amount of dissolutions after 10-minute progress. Bath stability carried out the temperature up of the plating liquid to 90-degreeC with the beaker, and made O ** and the case of 24 hours or more for the case where the case where the sludge of nickel is generated in a beaker within 2 hours is generated within x and 2 hours - 24 hours. Storage of plating liquid used the polyethylene container in ordinary temperature. Generating of a sludge carried out the temperature up of the plating liquid to 90-degreeC with the beaker, and measured the time amount by which the sludge of nickel is observed by the beaker. These are made into examples 9-12 at order, respectively.

[0018] (Examples 2-5 of a comparison) It considered as the same non-electrolyzed nickel-plating liquid as the above-mentioned example, and the initial make-up of electrolytic bath of the plating liquid which does not add the source of cobalt was carried out to this plating liquid. The cobalt content was made into 0 mg/L. Let these at order be the examples 2-5 of a comparison, respectively.

[0019] It investigated [examples / above / examples 9-12 and examples 2-5 of a comparison] about a bridge, solder wettability, corrosion resistance, and bath stability. The result is shown in Table 2.

Although a bridge and bath stability are bad in the examples 2 and 3 of a comparison with few sulfur additions and the amount of sulfur may come to take for increasing in the example of a comparison by which cobalt is not added so that clearly from Table 2, corrosion resistance worsens. In the bath which

has added cobalt, also when there are few amounts of sulfur like an example 9, a bridge and bath stability are good and have brought a good result also in solder wettability and corrosion resistance.

[0020] Thus, although corrosion resistance and soldering nature improve by the low-concentration sulfur stable dose, in the case of the bath which has not added cobalt, a bridge and bath stability are missing. However, a bridge and bath stability are good, without corrosion resistance and soldering nature falling by adding cobalt. Although cobalt was added about the above, the same result was obtained also in the manganese which takes two or more kinds of valences in pH 3-8, tin, iron, and chromium.

[0021]

[Table 2]

	コバルト 量 (mg /L)	硫黄量 (mg/ L)	ブリッジ	はんだ濡れ 性 (g)	耐食性 (μ m/ 分)	浴安定性
比較例 2	0	0.1	×	1200	0.05	×
比較例 3	0	0.3	×	1145	0.10	×
比較例 4	0	0.5	△	1105	0.20	△
比較例 5	0	1.0	○	880	0.36	○
実施例 9	33	0.1	○	1210	0.04	○
実施例 10	33	0.3	○	1150	0.08	○
実施例 11	33	0.5	○	1100	0.18	○
実施例 12	33	1.0	○	900	0.35	○

[0022]

[Effect of the Invention] By making one or more sorts of metallic elements chosen from the metallic element which takes two or more kinds of valences in pH 3-8 in non-electrolyzed nickel-plating liquid, for example, manganese, tin, iron, chromium, and cobalt contain as shown above. Generating of the sludge used as deterioration of the plating liquid after the initial make-up of electrolytic bath of non-electrolyzed nickel-plating liquid and under storage or plating actuation, the fall of a deposit rate, or contamination of liquid is controlled, and it has the outstanding effectiveness that liquid can be stabilized [long duration]. Furthermore, there is effectiveness which was excellent also in bath stability, a bridge, soldering nature, and corrosion resistance.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-180261
(P2002-180261A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl.⁷
C 2 3 C 18/36

識別記号

F I
C 2 3 C 18/36

テマコード^{*} (参考)
4 K 0 2 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-374640 (P2000-374640)

(22) 出願日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(71) 出願人 594144968
日鉱メタルプレーティング株式会社
東京都港区赤坂一丁目6番8号 井上赤坂ビル
(72) 発明者 渋谷 宏明
大阪府高槻市辻子3丁目2番1号 日鉱メタルプレーティング株式会社内
(72) 発明者 樋谷 与志明
大阪府高槻市辻子3丁目2番1号 日鉱メタルプレーティング株式会社内
(74) 代理人 100093296
弁理士 小越 勇 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解ニッケルめっき液

(57) 【要約】

【課題】 無電解ニッケルめっき液の建浴後、保管中又はめっき操作中のめっき液の変質、析出速度の低下又は液の汚染となる析出物の発生を抑制し、長時間に亘って液安定性に優れ、かつニッケルめっき皮膜の耐食性及びはんだ濡れ性に優れた無電解ニッケルめっき液を提供する。

【解決手段】 pH3~8において2種類以上の価数をとる金属元素を含有することを特徴とする無電解ニッケルめっき液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素を含有することを特徴とする無電解ニッケルめっき液。

【請求項2】 pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素が1～1000mg/L含有することを特徴とする無電解ニッケルめっき液。

【請求項3】 pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素が1～100mg/L含有することを特徴とする無電解ニッケルめっき液。

【請求項4】 pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素が4～50mg/L含有することを特徴とする無電解ニッケルめっき液。

【請求項5】 pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素がマンガン、錫、鉄、クロム、コバルトから選択した1種以上であることを特徴とする請求項1～4のそれぞれに記載の無電解ニッケルめっき液。

【請求項6】 水溶性ニッケル塩0.01～1mol/L、還元剤0.01～1mol/L、錯化剤0.01～2mol/Lを含有することを特徴とする請求項1～5

のそれぞれに記載の無電解ニッケルめっき液。
【請求項7】 硝酸鉛、酢酸鉛等の水溶性鉛塩又は硝酸ビスマス等の水溶性ビスマス塩を鉛又はビスマスとして0.1～10mg/Lを含有することを特徴とする請求項1～6のそれぞれに記載の無電解ニッケルめっき液。

【請求項8】 チオ硫酸塩、チオン酸塩、ポリチオン酸塩、チオ尿素、チオシアン酸塩とこれらの誘導体、チオスルホン酸塩、チオ炭酸塩、チオカルバミン酸塩、チオセミカルバジドとこれらの誘導体、スルフィド及びジスルフィド、チオール及びメルカプト基、無機硫黄化合物等の硫黄化合物0.01～100mg/Lを含有することを特徴とする請求項1～7のそれぞれに記載の無電解ニッケルめっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、長時間に亘ってめっき液が変質せず、浴安定性に優れているために、細線パターンへのめっき異常が発生せず、かつニッケル（ニッケル合金を含む）めっき皮膜のはんだ濡れ性及び耐食性が優れる無電解ニッケルめっき液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】無電解ニッケルめっき液は、防錆、裝飾用として使用されてきたが、近年プリント基板、ITO基板、ICカード等の電子工業部品に金めっきする際の下地めっき等に使用されており、金めっき液等による皮膜の良否や生産性に大きく影響を与えるものである。無電解ニッケルめっきを行うめっき素材としては、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム等の無電解ニッケルめっき皮膜の還元析出に触媒作用のある金属が使用される

が、このような触媒作用のない材料の場合には、触媒活性のある金属の皮膜を形成してからめっき等を行う等の手段が取られる。例えば、ガラス、セラミックス、プラスチック等に対しては、パラジウム等の金属触媒を付着させた後に無電解めっきを行う等の手段が採用されている。

【0003】このように、無電解ニッケルめっき液は多くの需要があるが、めっき液には大きな問題がある。それはめっき液を建浴した後、めっき中又はめっき液の保管中にめっき液が劣化し、ニッケル析出速度が大きく低下したり、液中に析出物が生ずることである。めっき液中に現れる析出物は無電解ニッケルめっき皮膜の汚染となり、その後の、例えば金めっき操作及びその皮膜に悪影響を与える虞がある。また、ニッケル析出速度の大幅な低下は生産効率を下げ、コストアップとなるという問題が発生する。これを防ぐため、めっき液に多量の硫黄化合物を添加することが多く用いられるが、硫黄化合物の量が多いためにめっき皮膜中に共析し、皮膜の耐食性及びはんだ濡れ性が低下する問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、無電解ニッケルめっき液の建浴後、保管中又はめっき操作中のめっき液の変質、析出速度の低下又は液の汚染となる析出物の発生を抑制し、長時間に亘って液安定性に優れた無電解ニッケルめっき液を提供しようとするものであって、さらに、ニッケル皮膜の耐食性及びはんだ濡れ性に優れた無電解ニッケルめっき液を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】以上から、本発明は

1. pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素を含有することを特徴とする無電解ニッケルめっき液
2. pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素が1～1000mg/L含有することを特徴とする無電解ニッケルめっき液

3. pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素が1～100mg/L含有することを特徴とする無電解ニッケルめっき液

4. pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素が4～50mg/L含有することを特徴とする無電解ニッケルめっき液

5. pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素がマンガン、錫、鉄、クロム、コバルトから選択した1種以上であることを特徴とする前記1～4のそれぞれに記載の無電解ニッケルめっき液

6. 水溶性ニッケル塩0.01～1mol/L、還元剤0.01～1mol/L、錯化剤0.01～2mol/Lを含有することを特徴とする前記1～5のそれぞれに記載の無電解ニッケルめっき液

7. 硝酸鉛、酢酸鉛等の水溶性鉛塩又は硝酸ビスマス等の水溶性ビスマス塩を鉛又はビスマスとして0.1~10mg/Lを含有することを特徴とする前記1~6のそれぞれに記載の無電解ニッケルめっき液

8. チオ硫酸塩、チオン酸塩、ポリチオン酸塩、チオ尿素、チオシアン酸塩とこれらの誘導体、チオスルホン酸塩、チオ炭酸塩、チオカルバミン酸塩、チオセミカルバジドとこれらの誘導体、スルフィド及びジスルフィド、チオール及びメルカプト基、無機硫黄化合物等の硫黄化合物0.01~100mg/Lを含有することを特徴とする前記1~7のそれぞれに記載の無電解ニッケルめっき液を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、無電解ニッケルめっき液にpH3~8において2種類以上の価数をとる金属元素を含有させるものである。このpH3~8において2種類以上の価数をとる金属元素の含有量は1mg/L~1000mg/Lであることが好ましく、より好ましい範囲は1mg/L~100mg/Lであり、さらに好ましい範囲は4mg/L~50mg/Lである。pH3~8において2種類以上の価数をとる2種類以上の価数をとる金属元素としては、例えばマンガン、錫、鉄、クロム、コバルトから選択した1種以上を挙げることができる。無電解ニッケルめっき液を構成する物質としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、次亜リン酸ニッケル等の水溶性ニッケル塩類0.01~1mol/Lを使用することができる。好ましくは0.05~0.2mol/Lである。同様にめっき浴組成として、次亜燐酸又は次亜燐酸ナトリウム等の次亜燐酸塩、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン等の還元剤0.01~1mol/Lを使用することができる。好ましくは0.05~0.5mol/Lである。

【0007】同様にめっき液組成としては、酢酸、蟻酸等のモノカルボン酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸等のジカルボン酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、りんご酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸、又はこれらのナトリウム塩及びアンモニウム塩、グリシン、アラニン、β-アラニン、イミノ酢酸、グルタミン酸等のアミノ酸類等の錯化剤0.01~2mol/Lを使用することができる。好ましくは0.05~1mol/Lである。同様にめっき液組成として、硝酸鉛、酢酸鉛等の水溶性鉛又は硝酸ビスマス等の水溶性ビスマス塩を鉛又はビスマスとして0.1~10mg/L、チオ硫酸カリウム、チオ尿素、チオシアン酸アンモニウム等の硫黄安定剤0.01~100mg/Lを添加することができる。

【0008】以上の無電解ニッケルめっき液に、pH3~8において2種類以上の価数をとる金属元素を含有させることによって、下記実施例に示すように析出速度の低下又は液の汚染となる析出物の発生を抑制し、長時間

に亘って液安定性に優れた無電解ニッケルめっき液を得ることができる。pH3~8において2種類以上の価数をとる金属元素としては、上記に示すように、マンガン、錫、鉄、クロム、コバルトから選択した1種以上の硫酸塩又は塩化物等の水溶性塩をマンガン、錫、鉄、クロム、コバルト換算で1mg/L~1000mg/L含有させる。上記添加する材料の中で、コバルトや鉄は特に有効であるが、中でもコバルトは比較的高価な材料なので、ニッケルめっき液への添加量は少ない方が望ましい。上記材料を1000mg/L以上添加すると、長期(約1週間)に亘って効果が持続する。しかし、析出速度の低下又は液の汚染となる析出物の発生を抑制する効果は微量な添加によっても、すでに驚異的な効果を上げることができ、100mg/Lの含有量でほぼ飽和に達するまでの効果を上げることができる。

【0009】さらに、それ以上の添加によって、効果は微増するがそれほど大きな改良を伴うものではない。したがって、コバルト等を添加する場合は価格を考慮し、目的に応じて添加量を調節することができる。添加量としては、1000mg/L以下、好ましくは100mg/L以下、より好ましくは50mg/L以下とされる。また、上記材料の添加量は極微量を添加しても建浴時の析出速度を持続させる効果があるが、実用的には1mg/L以上、好ましくは4mg/L以上とされる。なお、このようなコバルト添加による著しい効果を発生するメカニズムは必ずしも明確に把握しているわけではないが、実施例に示すコバルトと同様にpH3~8において2種類以上の価数をとる金属元素であるマンガン、錫、鉄、クロムを添加することによって同様の効果を上げることができた。

【0010】

【実施例及び比較例】次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、実施例はあくまで1例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲で実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

【0011】(実施例1~8)硫酸ニッケル0.4mol/L、還元剤としての次亜燐酸0.25mol/L、錯化剤としてりんご酸、こはく酸、乳酸の混合物0.23mol/L、安定化剤としての硝酸鉛1mg/L、硫黄安定剤(硫黄量として0.2mg/L)を添加した無電解ニッケルめっき液に、さらに硫酸コバルトをコバルト換算で4mg/L、8mg/L、16mg/L、33mg/L、50mg/L、100mg/L、200mg/L、1000mg/L含有する無電解ニッケルめっき液を建浴した。なお、pHは4.5とし、同めっき液を使用してニッケルめっきを実施した。ニッケルめっき条件は、温度90℃、めっき時間10分、浴負荷0.5dm²/L、空気攪拌とし、被めっき材である鉄板にめっきした。めっき液の保管は常温でポリエチレン容器を

使用した。析出物の発生は、めっき液をビーカーにて90°Cに昇温し、ビーカーにニッケルの析出物が観察される時間を測定した。これらをそれぞれ順に、実施例1～実施例8とする。

【0012】(比較例1)上記実施例と同様の無電解ニッケルめっき液とし、該めっき液にはコバルト源を添加しないめっき液を建浴した。コバルト含有量は0mg/Lとした。

【0013】以上の実施例1～8及び比較例1について、建浴時のニッケルめっき析出速度はそれぞれ20.2μm/hr～22.0μm/hrの範囲にあった。そして、これらの析出速度が20.0μm/hrを維持できる日数を調べた。その結果を表1に示す。表1から明らかなように、コバルトが含有されていない比較例1においては、翌日には析出速度が20.0μm/hrを切っているのに対して、コバルト換算で4mg/L含有する実施例1では5日後も析出速度20.0μm/hrを維持できた。これ以降は析出速度20.0μm/hrを*

*下回った。

【0014】このように、建浴後5日後においても、建浴直後と同様に析出速度20.0μm/hrを維持できることは、めっき液の安定性からみて驚異的なことである。これによって、めっきを安定して操業できる大きなメリットがある。また、実施例2では4日まで、実施例3では5日まで、実施例4では5日まで、実施例5では7日まで、実施例6では10日まで、実施例7では12日まで、実施例8では約1か月間析出速度の低下がなく、極めて優れた析出速度低下抑制効果を確認できた。また、めっき浴からの析出物の発生は析出速度の低下に対応して、コバルト添加により安定性が向上する。上記については、コバルトの添加を実施したが、pH3～8において2種類以上の価数をとるマンガン、錫、鉄、クロムにおいても同様の結果が得られた。

【0015】

【表1】

コバルト含有量とニッケルめっきの析出速度低下及び析出物形成との関係

	コバルト含有量 (mg/L)	建浴時の析出速度 (μg/hr)	20.0μm/hr以上を維持する日数	析出物の発生が観察される時間又は日数
比較例1	0	20.2	1日未満	1時間未満
実施例1	4	20.0	4日	2時間
実施例2	8	20.2	4日	3時間
実施例3	16	21.6	5日	1日以上
実施例4	33	20.2	5日	1日以上
実施例5	50	22.0	7日	1日以上
実施例6	100	21.2	10日	1日以上
実施例7	200	21.0	12日	1日以上
実施例8	1000	20.2	30日	1日以上

【0016】(実施例9～12)硫酸ニッケル0.4mol/L、還元剤としての次亜リン酸0.25mol/L、錯化剤としてりんご酸、こはく酸、乳酸の混合物0.23mol/L、安定化剤としての硝酸鉛1mg/L、硫黄安定剤(硫黄量換算として0.1、0.3、0.5、1.0mg/L)を添加した無電解ニッケルめっき液に、さらに硫酸コバルトをコバルト換算で33mg/L含有する無電解ニッケルめっき液を建浴した。なお、pHは4.5とし、同めっき液を使用してニッケルめっきを実施した。また、ニッケルめっきの前処理として、無電解ニッケルめっきの析出を促すためのアクチベーター(パラジウム触媒付与)処理を行った。ニッケルめっき条件は、温度90°C、めっき時間10分、浴負荷0.5dm²/L、空気攪拌とし、被めっき材である評価基板にめっきした。

【0017】はんだ付け性を評価するため、ニッケルめっき後さらに無電解金めっきを行う。この金めっきは、KGプロセス(株)ジャパンエナジー及び日鉦メタルプレーティング(株)製にて0.05μmの金めっきを行った。ブリッジ(細線パターンでの異常析出の有

※無)の評価は実体顕微鏡で行った。はんだ付け性は0.4mmφのニッケルめっきした金めっき部(BGA(ボールグリッドアレイ))に0.4mmφの共晶はんだボールをリフローし、接合して、プル試験により破断強度を測定した。耐食性は、ニッケルめっき後に被めっき物を塩酸(1:1)に浸漬し、30°C、10分経過後の溶解量を測定した。浴安定性は、めっき液をビーカーにて90°Cに昇温し、2時間以内にビーカーにニッケルの析出物が発生した場合を×、2時間～24時間以内に発生した場合を△、24時間以上の場合を○とした。めっき液の保管は常温でポリエチレン容器を使用した。析出物の発生は、めっき液をビーカーにて90°Cに昇温し、ビーカーにニッケルの析出物が観察される時間を測定した。これらをそれぞれ順に、実施例9～12とする。

【0018】(比較例2～5)上記実施例と同様の無電解ニッケルめっき液とし、該めっき液にはコバルト源を添加しないめっき液を建浴した。コバルト含有量は0mg/Lとした。これらをそれぞれ順に、比較例2～5とする。

【0019】以上の実施例9～12及び比較例2～5について、ブリッジ、はんだ濡れ性、耐食性、浴安定性について調べた。その結果を表2に示す。表2から明らかに、コバルトが添加されていない比較例において、ブリッジ及び浴安定性は、硫黄添加量が少ない比較例2、3において悪く、硫黄量が増加するにつれて良くなるが、耐食性は悪くなる。コバルトを添加している浴では、実施例9のような硫黄量が少ない場合もブリッジ及び浴安定性は良く、はんだ濡れ性、耐食性においても良好な結果となっている。

*【0020】このように、低濃度の硫黄安定剤で耐食性及びはんだ付け性は向上するが、コバルトを添加していない浴の場合、ブリッジ及び浴安定性に欠ける。しかし、コバルトを添加することにより、耐食性及びはんだ付け性が低下することなく、ブリッジ及び浴安定性が良好である。上記については、コバルトの添加を実施したが、pH3～8において2種類以上の価数をとるマンガ、錫、鉄、クロムにおいても同様の結果が得られた。

【0021】

*10 【表2】

	コバルト 量 (mg /L)	硫黄量 (mg/ L)	ブリッジ	はんだ濡れ 性 (g)	耐食性 ($\mu\text{m}/$ 分)	浴安定性
比較例2	0	0.1	×	1200	0.05	×
比較例3	0	0.3	×	1145	0.10	×
比較例4	0	0.6	△	1105	0.20	△
比較例5	0	1.0	○	880	0.36	○
実施例9	33	0.1	○	1210	0.04	○
実施例10	33	0.3	○	1150	0.08	○
実施例11	33	0.5	○	1100	0.18	○
実施例12	33	1.0	○	900	0.35	○

【0022】

【発明の効果】上記に示す通り、無電解ニッケルめっき液に、pH3～8において2種類以上の価数をとる金属元素、例えばマンガ、錫、鉄、クロム、コバルトから選択した1種以上の金属元素を含有させることにより、無電解ニッケルめっき液の建浴後、保管中又はめっき操※

※作中のめっき液の変質、析出速度の低下又は液の汚染となる析出物の発生を抑制し、長時間に亘って液を安定化できるという優れた効果を有する。さらに、浴安定性、ブリッジ、はんだ付け性、耐食性においても優れた効果がある。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA42 BA03 BA14 DA01
DB01 DB02 DB03 DB04 DB05
DB07 DB08